第 27 卷　第 1 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.27　No.1
2015年 1 月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Jan.　2015

原油含水率对油气管材超临界CO_2腐蚀行为的影响

王世杰

中国石化胜利油田分公司采油工艺研究院　东营　257000

摘要：模拟高温高压CO_2腐蚀实验，通过失重法，结合扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和X射线衍射 (XRD) 等分析技术，研究了原油含水率对N80油套管钢和D级抽油杆 (25CrMnVA) 钢的超临界CO_2腐蚀形态、腐蚀速率和腐蚀产物膜特征的影响规律。结果表明：在超临界CO_2腐蚀环境中，材质对腐蚀速率具有重要影响。平均腐蚀速率转变的临界含水率，N80钢为75%，25CrMnVA钢为50%。腐蚀形态由全面腐蚀向局部腐蚀转变的临界含水率为50%，含水率在50%~75%范围内发生点蚀，含水率高于75%，主要发生台地腐蚀。

关键词：超临界CO_2腐蚀　原油　临界含水率　局部腐蚀　腐蚀膜

中图分类号：TG172.9　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2015)01-0073-05

Effect of Water Content of Crude Oil on Corrosion Behavior of Oil and Gas Tubular Goods Steel in Supercritical CO_2 System

WANG Shijie

Oil Production Research Institute, Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257000, China

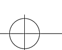
Abstract: Effect of water content of crude oil on CO_2 induced corrosion behavior of N80 steel and 25CrMnVA steel was investigated in a simulated high temperature and high pressured oil field environment. The corrosion rates of the steels were measured by mass loss method. SEM, EDS and XRD were employed to analyze the morphologies and characteristics of corrosion scales on the steels. The results indicate that the critical water content 75% corresponds to the abrupt change of average corrosion rate of N80 steel, but 50% to that of 25CrMnVA steel. The critical water content 50% may correspond to the transformation from uniform corrosion into local corrosion for the two steels. When the water content within a range 50%~75% pitting corrosion is the dominant mechanism of corrosion for the steels. However, the steels are suffered from the mesa-type localized attack when the water content higher than 75%.

Key words: SCF-CO_2 corrosion, crude oil, critical water cut, local corrosion, corrosion scale

1 前言

在油气田开采的不同阶段，石油管材往往面临不同比例的油水混相流体的腐蚀，油井产出液中原油含水率是影响CO_2腐蚀的一个重要因素。一般来说，原油含水率较低时，可以形成油包水乳状液，水相对钢铁表面的浸湿会受到抑制，发生CO_2腐蚀倾向较小；原油含水率较高时，可以形成水包油乳状液，水相对钢铁表面发生浸湿而引发严重的CO_2腐蚀[1,2]。相关的研究结果表明[2-8]，在30%~80%含水率区间内，可能会出现一个腐蚀速率剧变的临界

定稿日期：2014-03-17
基金项目：十二五国家科技支撑计划项目(2012BAC24B03) 资助
作者简介：王世杰，男，1965年生，高级工程师
通讯作者：王世杰，E-mail：wangshijie619.slyt@sinopec.com，研究方向为采油工艺
DOI：10.11903/1002.6495.2014.053



含水率，低于临界含水率，腐蚀速率非常低且增长缓慢，高于临界含水率，腐蚀速率急增。然而，并没有统一的标准来判断腐蚀速率迅速增大的临界含水率，因为这个临界值与原油的性质，管材服役的环境条件 (如系统的压力、温度、流速等) 等因素密切相关。

随着我国深层高温高压低渗油气田的开发以及注CO_2强化采油工艺的应用，油气管材面临的超临界 CO_2 (CO_2的临界温度为 31.1 ℃，临界压力为 7.38MPa) 腐蚀问题日益突出[8-10]。然而，在水相体系中超临界CO_2腐蚀的相关研究[10-13]，并不能反映出采油系统的真实腐蚀情况，对于原油/水体系下的腐蚀并不具有借鉴价值。本文通过模拟胜利油田典型井下腐蚀环境，研究了原油含水率对常用N80油套管钢和D级抽油杆25CrMnVA钢的超临界CO_2腐蚀行为的影响规律，研究结果可为实际油气田开发选材及腐蚀防护提供指导。

2 实验方法

实验采用的材料为常用N80油套管钢和D级抽油杆25CrMnVA钢，其化学成分 (质量分数，%) 分别为：C 0.29，Si 0.25，Mn 1.38，P 0.016，S 0.002，Cr 0.037，Ni 0.002，Cu 0.009，Fe余量；C 0.22，Si 0.23，Mn 093，P 0.011，S 0.005，Cr 0.89，Ni 0.015，Cu 0.014，V 0.04，Fe余量。试样规格为外径76 mm，内径68 mm，面宽为12 mm的1/6弧状试样，其表面用砂纸逐级打磨至800#，用无水乙醇清洗、丙酮除油、冷风吹干、标记并称量，将4个平行试样分别装在聚四氟乙烯夹具中，用硅胶密封非工作部位，干燥后待用。

CO_2腐蚀模拟实验在3L高温高压FCZ磁力驱动反应釜中进行。实验介质采用胜利油田典型油井采出液和原油。采出液离子浓度 (g/L) 分别为：K^++ Na^+ 17.232，Ca^{2+} 7.690，Mg^{2+} 0.912，Cl^- 41.388，HCO_3^- 0.946，SO_4^{2-} 1.201；矿化度为69.369 g/L。实验参数模拟井下典型工况：温度为76 ℃，CO_2分压 P_{CO_2} 为10 MPa，流速为1 m/s，实验周期为480 h，原油含水率 (质量比) 分别为5%，10%，30%，50%，75%，90%。用HCl (500 mL，ρ=1.19 g/mL)，六次甲基四胺 (3.5 g) 和去离子水 (500 g) 配置成溶液去除腐蚀产物。用失重法测量三个平行试样的均匀腐蚀速率，利用LEO 1450扫描电镜 (SEM) 观察另一平行试样腐蚀膜表面形貌，并用IncaX-Act型能谱仪 (EDS) 分析腐蚀产物成分，用X'pert PRO MPD型X射线衍射仪 (XRD) 对腐蚀产物膜的相结构进行分析，其工作条件为：40 kV，150 mA，Cu靶。利用Leica DM2500M型共聚焦显微镜分别测量了各含水率条件下腐蚀坑的深度。

3 实验结果

3.1 原油含水率对平均腐蚀速率的影响

图1为两种实验材料的平均腐蚀速率随原油含水率的变化曲线。对于N80钢原油含水率低于75%，平均腐蚀速率缓慢递增，且低于0.1mm/a，当原油含水率高于75%以后，平均腐蚀速率急剧增加。对于25CrMnVA钢，原油含水率对平均腐蚀速率的影响曲线呈近似S型，原油含水率低于50%，平均腐蚀速率低于0.1 mm/a。当原油含水率高于50%以后，平均腐蚀速率迅速升高，含水率达到75%以后，平均腐蚀速率维持较高水平 (>3 mm/a)。由此可见，原油含水率低于50%时，两种材料的平均腐蚀速率都非常小，相差不大，含水率高于50%以后，25CrMnVA钢的平均腐蚀速率高于N80钢。因此，在较宽的含水率区间内，N80钢的耐蚀性优于25CrMnVA钢。材质不同对均匀腐蚀速率剧变的临界含水率有显著的影响，N80钢均匀腐蚀速率转变的临界含水率为75%，而25CrMnVA钢的临界含水率为50%。

3.2 原油含水率对腐蚀形态的影响

由图1中小图可见，原油含水率低于30%时，N80和25CrMnVA钢的腐蚀速率在0.007~0.013 mm/a之间，结合两种材料的实际腐蚀观察发现，两种钢均发生轻微的均匀腐蚀。原油含水率高于50%以后，两种钢的腐蚀形态转变为局部腐蚀。原油含水率为50%和75%时，N80钢发生点蚀，原油含水率达到90%，由点蚀转变为台地腐蚀。而25CrMnVA钢在原油含水率为50%时发生点蚀，高于75%含水率，呈现台地腐蚀形态。由此可见，在超临界CO_2/油/水腐蚀环境中，随着原油含水率的增加，油气管材钢的腐

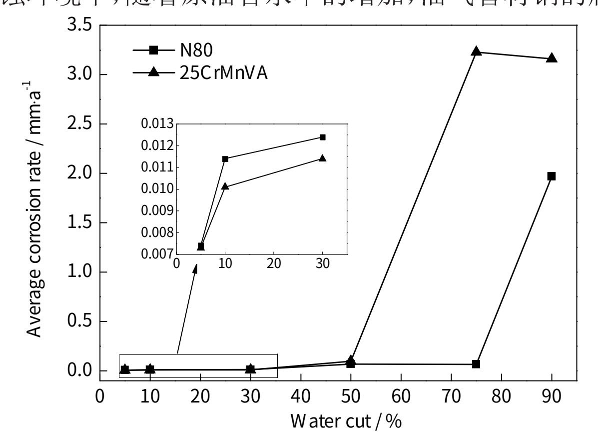


图1 原油含水率对两种钢平均腐蚀速率的影响

Fig.1 Effect of water cut in crude oil on average corrosion rate of the two steels (P_{CO_2} =10 MPa, 76 ℃, 480 h)

蚀形态呈现全面腐蚀—点蚀—台地腐蚀的变化规律，50%含水率可视为其腐蚀形态转变的临界含水率。

3.3 原油含水率对局部腐蚀速率的影响

原油含水率高于50%以后，两种材料均发生局部腐蚀。因此，选取测量了10个最深腐蚀坑的深度(从试样表面到坑底部)[14]；对于台地腐蚀，是测量10次腐蚀坑不同位置的深度。然后分别取平均值，并计算得到两种材料的局部腐蚀速率随原油含水率的变化曲线，如图2所示。可见，随着原油含水率的升高，

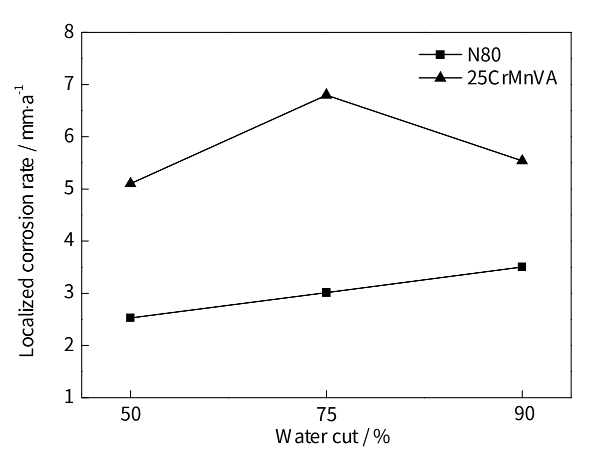


图2 原油含水率对两种钢局部腐蚀速率的影响

Fig.2 Effect of water cut in crude oil on local corrosion rate of the two steels (P_{CO_2} =10 MPa, 76 ℃, 480 h)

N80钢的局部腐蚀速率近似线性增加，25CrMnVA钢的局部腐蚀速率先增后降，在75%含水率时出现局部腐蚀速率的极大值。各个含水率条件下，25CrMnVA钢的局部腐蚀速率均高于N80钢，局部腐蚀程度比N80钢严重。对比图1和2可见局部腐蚀速率远高于平均腐蚀速率。因此，原油含水率高于50%时，虽然原油的存在能够大大降低均匀腐蚀速率，但是更易引发管材局部腐蚀穿孔或局部大面积减薄，导致管材失效。

3.4 原油含水率对腐蚀产物膜的影响

对腐蚀后的N80钢和25CrMnVA钢的腐蚀产物膜表面进行SEM形貌观察，分别如图3和4所示。当原油含水率为30%，N80 (图3a) 和25CrMnVA钢(图4a) 表面几乎无腐蚀产物沉积，可见砂纸打磨的痕迹，腐蚀轻微。当原油含水率为50%时，钢表面局部覆盖一薄层腐蚀产物，图4b可见点蚀坑。当原油含水率高于75%以后，腐蚀产物膜明显表现为两层，表层膜呈瘤状紧密堆积，局部脱落暴露出内层膜。图4d可见蚀坑内腐蚀产物疏松多孔。

对图3d和4d中标记部位腐蚀膜进行能谱分析，结果显示两种实验材料的腐蚀产物膜组成基本一致，主要包含Fe，Ca，C和O以及少量的Cr，S和Mn等元素，如表1所示。其中，(Fe+Ca)，C和O原子含量比约为1∶1∶3。图5为X射线衍射图谱，分析结果

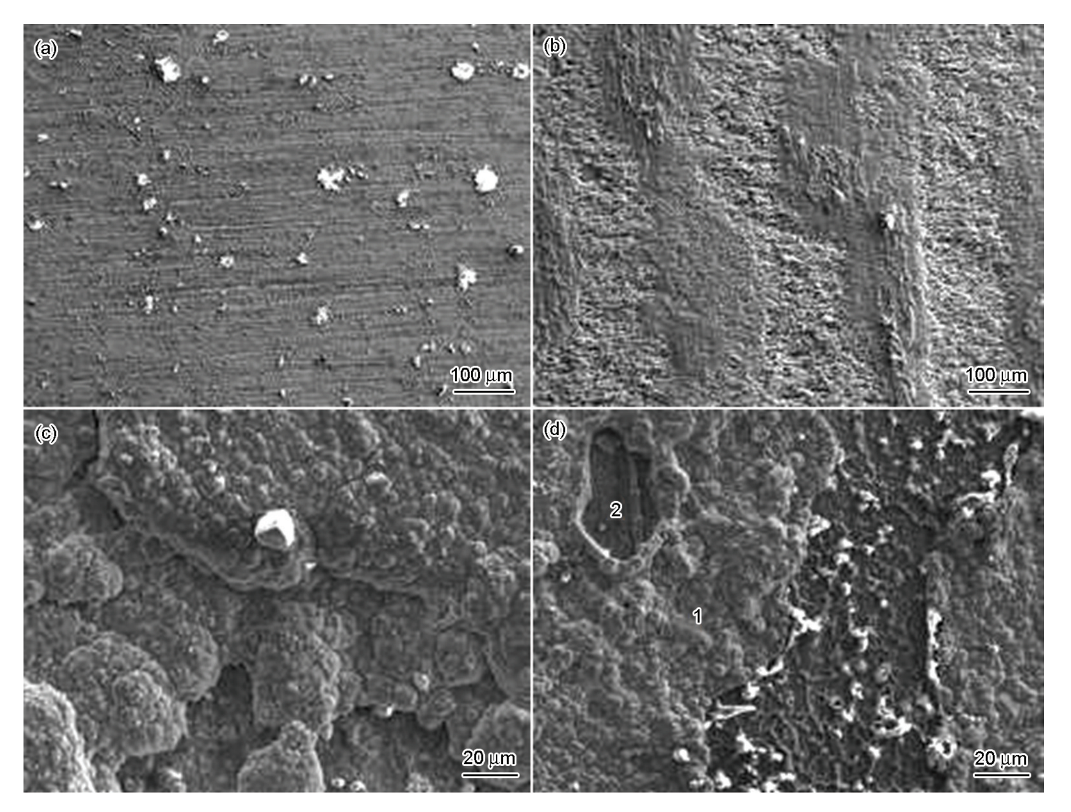
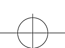


图3 N80钢腐蚀产物膜表面SEM像

Fig.3 SEM images of surface corrosion scales on N80 steel water cut: (a) 30%, (b) 50%, (c) 75%, (d) 90%



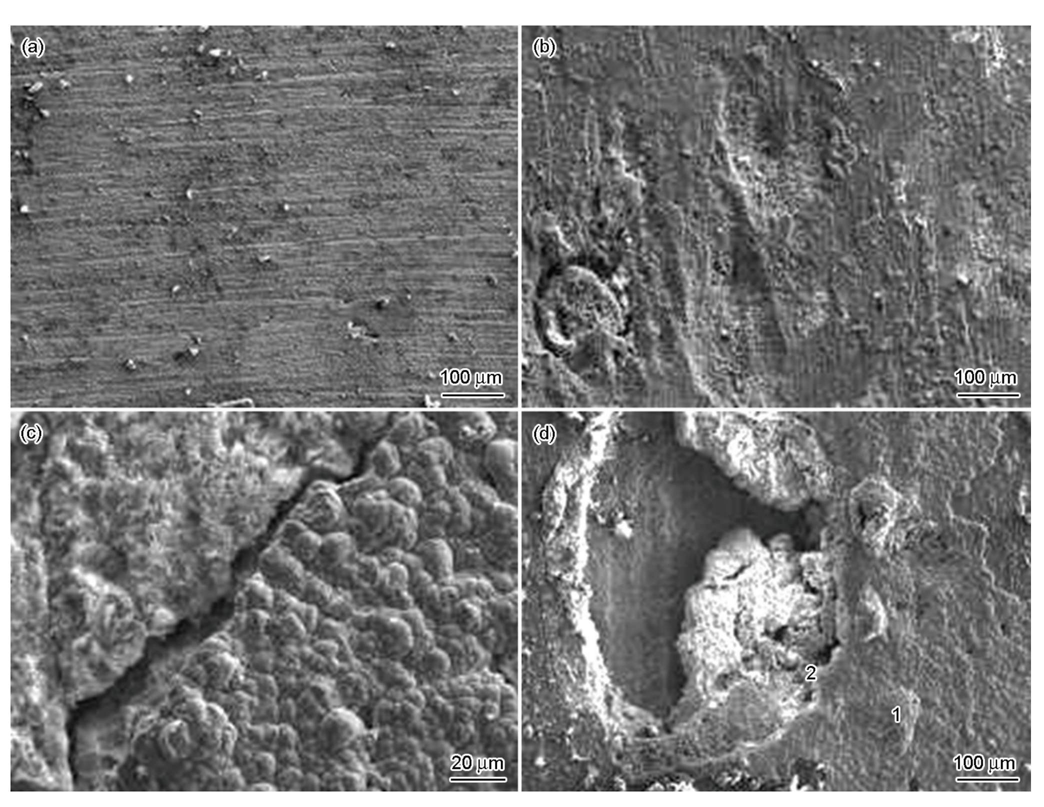


图4 25CrMnVA钢腐蚀产物膜表面SEM像

Fig.4 SEM images of surface corrosion scales on 25CrMnVA steel water cut: (a) 30%, (b) 50%, (c) 75%, (d) 90%

表1 腐蚀产物膜主要元素含量

Table 1 Compositions of corrossion scale marked in Fig.3d and 4d by EDS analysis

(mass fraction / %)

Steel	Test point	Fe	Ca	Cr	C	O	Mn	S
N80	1	7.75	10.76	-	24.76	56.14	0.12	0.47
	2	17.63	6.82	0.16	23.53	51.34	0.19	0.33
25CrMnVA	1	9.72	13.45	-	18.18	58.04	0.12	0.49
	2	18.68	3.70	0.19	26.48	50.78	0.17	---

Note: 1-surface sacle, 2-inner scale

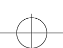
表明腐蚀产物主要由Fe(Ca)CO_3构成。在腐蚀过程中，溶液中的Ca^{2+}可以置换出$FeCO_3$中的Fe^{2+}，从而形成Fe(Ca)CO_3复盐[3,15]。因此，腐蚀膜中检测到大量Ca。此外，腐蚀产物中还检测到少量的Fe和Fe_2O_3。当试样脱离腐蚀环境以后，暴露在空气中$FeCO_3$可氧化分解成Fe_2O_3。

4 讨论

从腐蚀角度来看，原油和其中CO_2不具有腐蚀性，而CO_2只有溶于水并与钢铁表面直接接触时，才能造成CO_2腐蚀，其腐蚀的严重程度取决于水浸润钢铁表面的时间和程度[3]。

当原油含水率低于50%时，油水混相流体能够形成稳定的油包水型乳状液，水相对钢表面的润湿作用受到抑制。原油在钢整个表面吸附阻碍水与钢表面的接触，减少表面腐蚀反应的活性点，抑制腐蚀反应过程，因此，钢的腐蚀速率低于0.1 mm/a。

当原油含水率在50%~75%之间时，由于水含量增加，油水混相流体处于由“油包水”向“水包油”转变的过渡状态。原油的保护作用减弱，水与钢表面的接触机会增加，表面的活性点增加，腐蚀速率明显增加。N80钢的平均腐蚀速率仍处于较低水平，而25CrMnVA钢的平均腐蚀速率开始迅速增加。这说明原油润湿性可能与材质有关，不同材质的金属表面受原油的润湿程度不同，导致原油不均匀吸附程度存在差异。因此，原油润湿N80钢的表面积远高于25CrMnVA，显著降低了N80钢的平均腐蚀速率。在该含水率区间内，原油在钢表面不均匀吸附，原油吸附部位金属受到油润湿保护作用，未吸附原



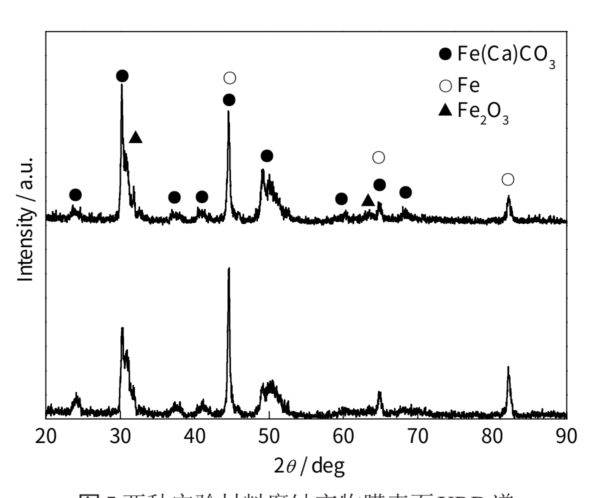


图5 两种实验材料腐蚀产物膜表面XRD谱

Fig.5 XRD analysis of surface of corrosion scales on N80 steel (a) and 25CrMnVA steel (b) (90% water cut)

油的部位受到水的润湿腐蚀作用，并在局部形成单层局部覆盖的Fe(Ca)CO_3腐蚀产物。该腐蚀膜可以有效隔离原油与金属基体的接触，但水相中的腐蚀性离子 (如H^+、Cl^-等) 却容易穿透腐蚀膜引起进一步的腐蚀。局部腐蚀膜覆盖部位产生类似闭塞电池的自催化作用，逐步发展为点蚀坑，导致较高的局部腐蚀速率。

当原油含水率高于75%以后，油水混相流体形成稳定的水包油型乳状液。原油对钢表面的润湿作用受到抑制，水能够润湿整个钢表面，加剧金属的腐蚀，腐蚀速率大大增加，腐蚀膜的覆盖程度提高。同时，在腐蚀产物覆盖区域原油与基体的接触都会受到阻碍，原油的缓蚀作用被屏蔽。在该含水率范围内，表层膜都存在不同程度的脱落 (图3c、d和图4c、d)，图4d显示出腐蚀坑中腐蚀产物疏松多孔，受到介质侵蚀破坏非常严重。当腐蚀膜由于流体的冲刷或在碳酸作用下溶解而受到局部破坏后，腐蚀膜的保护作用大大降低[16,17]，会加剧局部腐蚀的产生和发展，最终形成大面积台地腐蚀。

5 结论

(1) 材质与平均腐蚀速率转变的临界含水率密切相关。在超临界CO_2腐蚀环境中，N80钢平均腐蚀速率转变的临界含水率为75%，而25CrMNVA钢平均腐蚀速率转变的临界含水率为50%。低于临界含水率，平均腐蚀速率非常低 ($<$0.1 mm/a)，高于临界含水率，平均腐蚀速率急剧增加。

(2) 原油含水率影响腐蚀形态。随着原油含水率的增加，N80和25CrMnVA钢的腐蚀形态由全面腐蚀向局部腐蚀转变，50%含水率为腐蚀形态转变的临界含水率。含水率在50%~75%范围内主要发生点蚀，含水率高于75%，主要发生台地腐蚀。虽然原油存在能够大大降低均匀腐蚀速率，但是更易引发管材局部腐蚀穿孔或局部大面积减薄，导致管材失效。

参考文献

[1] 张学元, 邸超, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

[2] Craig B D. Corrosion in oil/water systems [J]. Mater. Perf., 1996, 8: 61

[3] 吴水林, 崔振铎, 李春富等. 油管钢在饱和二氧化碳模拟油田液中的腐蚀研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(6): 340

[4] 李建平, 赵国仙, 郝士明. 几种因素对油套管钢CO_2腐蚀行为影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 241

[5] 侯建国, 安维杰, 常炜等. 原油对CO_2腐蚀影响的模拟研究 [J]. 中国海上油气, 2005, 17(1): 60

[6] 李建平, 赵国仙, 郝士明等. 常用油管钢的CO_2局部腐蚀速率 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2004, 25(11): 1069

[7] Carew J A, Al-Sayegh A, Al-Hashem A. The effect of water-cut on the corrosion behaviour L80 carbon steel under downhole conditions [A]. Corrosion/ 2000 [C]. Houston, Texas: NACE, 2000, 61

[8] Cui Z D, Wu S L, Li C F, et al. Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphanse flow saturated with super-critical carbon dioxide [J]. Mater. Lett., 2004, 58: 1035

[9] Cui Z D, Wu S L, Zhu S L, et al. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO_2 [J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 252: 2368

[10] Sun C, Sun J B, Wang Y, et al. Corrosion behaviors of 25CrMnVA steel in CO_2 flooding enhanced oil recovery system [J]. Adv. Mater. Res., 2013, 816/817: 1243

[11] King M B, Mubarak A, Kim J D, et al. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide [J]. J. Supercrit. Fluids, 1992, 5: 296

[12] Choi Y S, Nesic S. Corrosion behavior of carbon steel in supercritical CO_2-water environments [A]. Corrosion/ 2009 [C]. Houston, Texas: NACE, 2009, 256

[13] Zhang Y C, Pang X L, Qu S P, et al. Discussion of the CO_2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition [J]. Corros. Sci., 2012, 59: 186

[14] GB/T 18590-2001, 金属和合金的腐蚀 点蚀评定方法 [S]

[15] Chen C F, Lu M X, Chang W, et al. The ion passing selectivity of CO_2 corrosion scale on N80 tube steel [A]. Corrosion/ 2003 [C]. Houston, Texas: NACE, 2003, 342

[16] 陈长风, 赵国仙, 路民旭等. N80钢CO_2腐蚀产物膜研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3): 143

[17] Nesic S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas piplines-a review [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 4308

